

T S1/7

1/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012339135

WPI Acc No: 1999-145242/199913

**New water-oil-water multiple emulsions, used in cosmetic and pharmaceutical formulations and agricultural food products - contain hydrophilic and lipophilic lecithin(s) as emulsifying agents**

Patent Assignee: CNRS CENT NAT RECH SCI (CNRS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
FR 2766737	A1	19990205	FR 979825	A	19970731	199913 B

Priority Applications (No Type Date): FR 979825 A 19970731

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
FR 2766737	A1	12	B01F-017/14		

Abstract (Basic): FR 2766737 A

Multiple water-oil-water emulsion (I) comprises lipophilic and hydrophilic emulsifying agents, both of which are mainly or exclusively derived from plant, synthetic or fractionated lecithins. Also claimed are: (i) a multiple emulsion (II) made from a primary emulsion in an oil phase comprising at least one lipophilic emulsifying agent as above, and optionally at least one electrolyte such as mono- or divalent salt (e.g. sodium chloride or magnesium sulphate, sugars such as glucose, amino acids such as glycine or alanine) and/or at least one thickener such as gum arabic, agar-agar, guar, cellulose derivatives or a buffer; and (ii) a multiple emulsion (III) containing the aforementioned primary emulsion and the hydrophilic emulsifier.

USE - The emulsions may be used in the cosmetic and pharmaceutical formulations, as well as in agricultural food products.

ADVANTAGE - The emulsions are very stable, well tolerated and can be prepared at room temperature.

Dwg.0/0

Derwent Class: A96; B07; D13; D21

International Patent Class (Main): B01F-017/14

International Patent Class (Additional): A23J-007/00; A23L-001/035; A61K-007/00; A61K-009/113; A61K-031/685; B01F-017/18; B01F-017/34

?



①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 766 737

②① N° d'enregistrement national : 97 09825

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : B 01 F 17/14, B 01 F 17/34, 17/18, A 61 K 9/113, 31/  
685, 7/00, A 23 L 1/035, A 23 J 7/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.07.97.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS ETABLISSE  
PUBLIC A CARACT SCIENT ET TECH — FR.

⑦② Inventeur(s) :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 05.02.99 Bulletin 99/05.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : ARMENGAUD AINE.

⑤④ EMULSIONS MULTIPLES ET LEURS APPLICATIONS.

⑤⑦ Les émulsions multiples du type H/ L/ H de l'invention,  
sont élaborées à partir d'émulsionnants lipophiles d'une part  
et d'émulsionnants hydrophiles d'autre part, les deux émul-  
sionnants étant essentiellement, voire exclusivement des  
lécithines d'origine végétale et/ ou des lécithines de synthèse  
ou des lécithines fractionnées.

Applications à la préparation de formulations cosméti-  
ques et pharmaceutiques et de produits alimentaires.

FR 2 766 737 - A1



## Emulsions multiples et leurs applications

L'invention se rapporte à des émulsions multiples H/L/H, c'est-à-dire eau/huile/eau.

5 Les émulsions multiples H/L/H sont constituées par une émulsion primaire formée de microglobules aqueux dispersés au sein d'un globule huileux. Les globules huileux sont à leur tour dispersés au sein d'une phase aqueuse externe. Il s'agit donc de systèmes présentant  
10 deux interfaces, ce qui nécessite pour leur formulation deux émulsionnants : un émulsionnant lipophile qui se positionne à la première interface eau/huile entre les globules d'eau interne et la phase huileuse, et un  
15 émulsionnant hydrophile qui se place à la seconde interface huile/eau entre les globules huileux et la phase aqueuse externe.

Certaines applications industrielles de telles émulsions comme en agro-alimentaire et dans le domaine cosmétique se sont heurtées au problème d'une agressivité  
20 et le cas échéant d'une toxicité de leurs émulsionnants.

Les inventeurs ont donc cherché à élaborer des émulsions de grande stabilité, avec des émulsionnants présentant une parfaite tolérance. Ce but est atteint, conformément à l'invention, en utilisant les deux types  
25 d'émulsionnants hydrophile et lipophile, mais élaborés, en tant que constituant essentiel, à partir d'un seul type de produit.

L'invention vise donc de nouvelles émulsions multiples élaborées avec des émulsionnants permettant  
30 leur utilisation, sans aucun effet secondaire, en cosmétologie, en pharmacie et également dans le domaine agro-alimentaire.

Ces émulsions sont caractérisées en ce qu'elles sont élaborées à partir d'émulsifiants lipophiles d'une part et d'émulsifiants hydrophiles d'autre part, ces deux émulsifiants étant essentiellement des lécithines d'origine végétale et/ou des lécithines de synthèse ou des lécithines fractionnées. Selon une disposition particulièrement préférée de l'invention les émulsions renferment exclusivement de telles lécithines comme émulsifiants lipophiles et comme émulsifiants hydrophiles.

On rappelle que les lécithines sont considérées comme constituées d'un mélange de différents phospholipides ou phosphatides. Ce terme comprend également, entre autres, les lysophospholipides, les lysolécithines, les cérebrosides, les sphingophospholipides et autres dérivés couramment utilisés dans les liposomes. On désigne également par ce terme un seul phospholipide, par exemple la phosphatidylcholine ou le phosphatidylinositol.

Ainsi, dans la description et les revendications, on désignera par "lécithine" aussi bien des mélanges qu'un seul composé.

Les lécithines lipophiles et hydrophiles utilisées, correspondent à des produits qui proviennent d'une même source ou de sources différentes, mais présentent des propriétés distinctes. Ainsi leur HLB, tel qu'évalué classiquement, est de l'ordre de 2 à 6 environ pour les émulsifiants lipophiles et supérieur à 8 environ pour les émulsifiants hydrophiles.

Les lécithines hydrophiles et les lécithines lipophiles des émulsions de l'invention sont avantageusement d'origine végétale, notamment de soja, colza, tournesol, avoine ou lait.

Il peut s'agir encore de lécithines de synthèse ou de lécithines fractionnées, c'est-à-dire enrichies en un constituant.

5 Ces lécithines peuvent être chimiquement ou enzymatiquement modifiées, par exemple hydroxylées, hydrogénées ou glycosylées.

En variante, les émulsions de l'invention renferment, comme émulsionnants, des lécithines lipophiles et/ou hydrophiles telles que définies ci-dessus, mais pouvant se présenter sous forme de sels d'ammonium.

15 Les émulsions primaires utilisées pour l'élaboration des émulsions multiples de l'invention comportent des microglobules aqueux dispersés au sein d'un globule huileux et au moins un émulsionnant lipophile tel que défini ci-dessus.

Les huiles utilisées sont avantageusement des huiles végétales ou des triglycérides de chaîne moyenne notamment, des esters tels que ceux commercialisés sous la marque Mygliol®, des esters simples, comme le myristate d'isopropyle ou l'oléale d'éthyle.

25 D'autres émulsions primaires renferment, en outre, au moins un électrolyte, tel qu'un sel mono- ou divalent, comme respectivement le chlorure de sodium ou le sulfate de magnésium, ou bien des sucres, comme le glucose, ou encore des acides aminés, comme le glycine ou l'alanine.

30 D'autres additifs peuvent être utilisés lors de l'élaboration de ces émulsions, comme des épaississants, tels que les gommés arabiques, l'agar-agar, le guar, les dérivés de cellulose, ou encore des substances tampons.

De manière avantageuse, lesdits constituants sont présents selon les proportions suivantes, en pourcentage en poids, par rapport au poids de l'émulsion primaire,

- huile: 20 à 30% environ
  - émulsionnant: de 0,5 à 4% environ de lécithine lipophile,
  - le cas échéant, de 0,4% à 1% environ d'électrolyte
- 5 et/ou 0,2 à 4% environ d'additif tel que défini plus haut, l'émulsion étant ajustée à 100% par addition d'eau déminéralisée.

Les émulsions multiples de l'invention renferment une émulsion primaire et un émulsionnant hydrophile tels  
10 que définis ci-dessus.

Dans ces émulsions, l'émulsion primaire est présente, de manière typique, à raison de 50 à 80% en poids environ, par rapport au poids de l'émulsion multiple, et l'émulsionnant à raison de 5 à 6% en poids  
15 environ, le complément à 100% étant apporté par de l'eau déminéralisée.

Des émulsions particulièrement préférées comportent, comme émulsionnants lipophiles et comme émulsionnants hydrophiles de la lécithine de soja.

20 D'une manière avantageuse, les émulsions de l'invention sont caractérisées par une taille de globules huileux d'au moins 5  $\mu\text{m}$ , notamment de 5 à 10  $\mu\text{m}$  environ.

Ces émulsions sont obtenues selon un procédé en deux étapes.

25 Dans la première étape, on prépare l'émulsion primaire en dispersant de l'eau ou une solution aqueuse dans une solution huileuse d'émulsionnant lipophile, à température ambiante et sous forte agitation. A l'aide d'un agitateur de type Rayneri, par exemple, on procède à  
30 3000 tpm environ pendant environ 20 à 60 minutes, de préférence pendant 30 minutes.

Dans la deuxième étape, l'émulsion primaire est incorporée à température ambiante dans une solution

aqueuse d'émulsionnant hydrophile sous faible agitation, jusqu'à la formation de l'émulsion multiple. L'agitation est réalisée par exemple à 400 à 1000 tpm environ lorsqu'on utilise un agitateur de type Rayneri, pendant  
 5 environ 2 à 4h, notamment pendant 3 heures.

Ce procédé présente l'avantage d'une réalisation à température ambiante et de conduire à des émulsions de grande stabilité, avec des tailles de globules supérieures à 5 µm.

10 Compte tenu de leur innocuité, les émulsions multiples de l'invention sont utilisables pour l'élaboration de formulations cosmétiques, de formulations pharmaceutiques et également de produits alimentaires.

15 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention sont rapportés dans les exemples qui suivent.

Exemple 1: Formulation renfermant de la lécithine de soja comme émulsionnants lipophile et hydrophile.

En opérant selon le protocole général défini dans la  
 20 description, on prépare la formulation suivante :

Emulsion primaire	Pourcentage
Huile	25
Lécithine de soja 1 (lécithine lipophile)	4 <sup>1</sup> 0,7 <sup>2</sup>
Electrolyte	0,5
Eau déminéralisée	qsp 100
<b>Emulsion multiple H/L/H</b>	
Emulsion primaire	70
Lécithine de soja 2 (lécithine hydrophile)	5
Eau déminéralisée	qsp 100



1:Emulmetik 100® (Lucas Meyer) 2: Emulmetik 300®  
(Lucas Meyer)

5 Cette formulation a été utilisée pour y incorporer les produits suivants : glucose, urée, acide salicyclique, acide glycolique, sels d'ammonium, sels de chlorohexidine.

10 Les formulations obtenues se sont révélées parfaitement stables. Conservées au froid (à 4°C), ces formulations ne voient pas leurs caractéristiques modifiées même après 1 an de stockage.

Exemple 2: Formulation renfermant de la lécithine de  
15 tournesol comme émulsionnant lipophile et comme émulsionnant hydrophile.

On opère comme indiqué dans l'exemple 1, en utilisant les ingrédients suivants selon les propositions indiquées ci-après :

20

Emulsion primaire	Pourcentage
Huile	25
Lécithine de tournesol (lécithine lipophile)	2,5
Electrolyte	0,3
Agent épaississant	0,3
Eau déminéralisée	qsp 100
<b>Emulsion multiple H/L/H</b>	
Emulsion primaire	60
Lécithine de tournesol (lécithine hydrophile)	5
Eau déminéralisée	qsp 100

Dans ce cas également, on note une grande stabilité de la formulation.

- 5 Cette formulation est utilisable pour élaborer une mayonnaise allégée renfermant 25% d'huile au total et 75% d'émulsion (% en poids).

## REVENDEICATIONS

1. Emulsion multiple du type H/L/H, caractérisée en ce qu'elle est élaborée à partir d'émulsionnants lipophiles d'une part et d'émulsionnants hydrophiles d'autre part, les deux émulsionnants étant essentiellement, voire exclusivement des lécithines d'origine végétale et/ou des lécithines de synthèse ou des lécithines fractionnées.
2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que les lécithines lipophiles et les lécithines hydrophiles sont des lécithines de soja, colza, tournesol, avoine ou lait.
3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les lécithines sont des lécithines chimiquement ou enzymatiquement modifiées, notamment hydroxylées, hydrogénées ou glycosylées, ou se présentent sous forme de sels d'ammonium.
4. Emulsion multiple, caractérisée en ce qu'elle est élaborée à partir d'une émulsion primaire en phase huileuse comportant au moins un émulsionnant lipophile tel que mis en oeuvre dans l'émulsion selon l'une des revendications 1 à 3, et, le cas échéant au moins un électrolyte tel qu'un sel mono- ou divalent, comme respectivement, le chlorure de sodium ou le sulfate de magnésium, des sucres, comme le glucose, ou des acides aminés comme la glycine ou l'alanine, et/ou au moins un épaississant, tel que les gommes arabiques, l'agar-agar, le guar, les dérivés de cellulose, ou encore une substance tampon.
5. Emulsion selon la revendication 4, caractérisée en ce que lesdits constituants sont présents selon les proportions suivantes, en pourcentage en poids, par rapport au poids de l'émulsion primaire,

- huile: 20 à 30%
- émulsionnant: de 0,5 à 4% de lécithine lipophile et, le cas échéant,
  - de 0,4 à 1% environ d'électrolyte et/ou de 0,2 à 4% d'additif tel qu'agent épaississant ou substance tampon, l'émulsion étant complétée à 100% par addition d'eau déminéralisée.

6. Emulsion multiple, caractérisée en ce qu'elle renferme une émulsion primaire selon la revendication 4 ou 5, et un émulsionnant hydrophile tel que mis en oeuvre dans l'émulsion multiple selon l'une des revendications 1 à 3.

7. Emulsion selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle renferme, en pourcentage en poids, par rapport au poids de l'émulsion, de 50 à 80% d'une émulsion primaire selon la revendication 4 ou 5, et de 5 à 6% en poids dudit émulsionnant hydrophile, l'émulsion étant ajustée à 100% par addition d'eau déminéralisée.

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les émulsionnants lipophiles et hydrophiles sont de la lécithine de soja lipophile et de la lécithine de soja hydrophile.

9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par une taille de globules huileux d'au moins 5  $\mu$ , notamment de 5 à 10  $\mu$  environ.

10. Formulation cosmétique, caractérisée en ce qu'elle est élaborée à partir d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Formulation pharmaceutique, caractérisée en ce qu'elle est élaborée à partir d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Produit agro-alimentaire, caractérisé en ce qu'il comporte dans sa composition au moins une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

5

10

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée												
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes													
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8342 10 septembre 1983 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D, AN 83-791890 XP002061677 & JP 58 152 445 A (NIPPON OILS & FATS) , 10 septembre 1983 * abrégé *													
A	--- US 4 714 566 A (YASUYUKI TAKAHASHI ET AL) * colonne 1, ligne 64; revendications 1-3 *													
A	--- WO 89 09745 A (EMULSION TECHNOLOGIES) * revendications 1-51 * -----													
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)												
		B01F												
Date d'achèvement de la recherche		Examineur												
7 avril 1998		Fouquier, J-P												
<table border="0"><tr><td>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</td><td>T : théorie ou principe à la base de l'invention</td></tr><tr><td>X : particulièrement pertinent à lui seul</td><td>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure</td></tr><tr><td>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</td><td>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</td></tr><tr><td>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général</td><td>D : cité dans la demande</td></tr><tr><td>O : divulgation non-écrite</td><td>L : cité pour d'autres raisons</td></tr><tr><td>P : document intercalaire</td><td>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</td></tr></table>			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention	X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans la demande	O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons	P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES	T : théorie ou principe à la base de l'invention													
X : particulièrement pertinent à lui seul	E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure													
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.													
A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général	D : cité dans la demande													
O : divulgation non-écrite	L : cité pour d'autres raisons													
P : document intercalaire	& : membre de la même famille, document correspondant													